

⑤Int. Cl. ⑥日本分類
C 01 b 15 F 131
B 01 g 15 J 1

日本国特許庁

⑩特許出願公告

⑩特許公報

昭46-20137

④公告 昭和46年(1971)6月5日

発明の数 1

(全7頁)

1

2

④シリカ水性ゾルの製法

①特 願 昭42-62670
②出 願 昭42(1967)9月30日
優先権主張 ③1966年9月30日④イギリ 5
ス国⑤43795/66
⑦発 明 者 デービッド・グラント
イギリス国バークシャー・リーデ
イング・パース・ロード・ベツト
ワース・コート50
同 ジョン・オムリ・ライト
イギリス国ウエールズ・デンビシ
ヤー・レックスハム・エイカーフ
エア・ホーソン・アベニュー1
⑧出 願 人 モンサント・ケミカルス・リミテ 15
ッド
イギリス国ロンドン・エス・ダブ
リュ-1ピクトリア・ストリート
10-18モンサント・ハウス
代 理 人 弁理士 浅村成久 外4名 20

発明の詳細な説明

本発明はゾル類の製法に関し、類にシリカ水性
ゾル(silica aquasol)類の製法に関する。

シリカ水性ゾル、即ち水溶媒にコロイド粒径の 25
シリカを分散させたものは、市販の品である。種
種の種類が知られている：シリカ水性ゾルの外観、
性質及び用途はシリカの平均粒径に大きく左右さ
れる。

本発明は、製品が、より小さい径の粒子の透明 30
または滑らかなゾル特性に比較して、「乳濁状(mil-
ky)」の外観を呈するような平均粒子大を有する
シリカ水性ゾルを作るための新しい方法を提供す
るものである。

本発明の方法は、酸性の pH の珪酸の水性コロ 35
イド溶液を、500 Å より大きな非対称の径をも
つシリカ粒子をアルカリ金属珪酸塩水溶液に分散
させたものからなるヒール(heel)を含む加熱さ

れた容器に添加し、珪酸を添加中容器から水を蒸
発させ、然も前記ヒールの初期組成は M_2O (こ
こでは M はアルカリ金属を表す) 対全 SiO_2 のモル
比が 1:5 から 1:40 であるようなものであり、
前記添加される珪酸の水性コロイド溶液の量は、
500 Å 以上の非対称の径をもつ粒子として初期
ヒール中に存在するシリカが生成物の全シリカ含
有量の 1% 以上で且つ生成物中の全シリカ対 M_2O
のモル比が 50:1 より少くないような量になつ
ている、500 Å より大きな非対称の径をもつシ
リカ粒子の分散水を作る方法である。

前記「非対称の径(dissymmetry diameter)」
とは、平均粒子大を一定単位で表わした寸法
(measure) であり、これは、ビーデバイ(P.
Debye) によるジャーナル・フィジカル・ケミス
トリー(J. Rhyical Chemistry)、1947、
51, 18 およびビー・アール・ジェニングス(B.
R. Jennings) およびエッチ・ジー・ジェラー
ド(H. G. Gerrard) によるジャーナル・コロイ
ド・サイエンス(J. Colloid Science)、1965、
20, 448 に記載された方法によつて測定される。

ある範囲の重量平均の粒径とある範囲の濃度を
もつ種々の生成物が本方法で得られる。このよ
うな生成物群の一つは、少くとも 20 重量%のシリ
カ、例えば 20 から 40% 或は 20 から 55 或は
60 重量%のシリカを、750 から 1250 Å 或
はそれ以上、例えば 1250 から 1500 Å 或は
2000 Å 迄の範囲の非対称径をもつ粒子として
含む比較的流動性の液体のゾル類である。かよう
なゾル類は例えば織物加工助剤としての価値があ
る。他の群では、生成物はクリーム of 固さをして
いる。これらは主としてシリカがより大きな粒径
をしている点で流動性液体ゾルと異り、ほぼ
2500 Å から約 10000 Å の範囲にある。こ
れらのクリームは例えば研磨や練歯磨類におだや
かな研磨剤として用いられる。これらクリームの
脱水によつて得られるシリカは容易に粉末化し、
ペイント、プラスチック及びゴムの充填剤として

有用である。

実際には、本発明の方法は通常、容器の内容物を動かし続けるための攪拌器或は他の装置が取り付けられた容器中で行われ、蒸発は常圧で沸騰によつて行われる。沸点を100℃より上げるか或は下げたりする加圧或は減圧が行われてもよいが、珪酸添加中の温度は90℃以上であるのが好ましく約80℃より低い操作は実際に生成物に不利な効果を与える。

ヒール中の M_2O 対全 SiO_2 の比の計算では、ヒールは、実際には通常沸騰が始まる直前を意味する、最大速度で水の蒸発が始まる直前の容器の内容物としてみなされる。屢々500Åより大きい非対称の径をもつシリカ粒子をアルカリ金属珪酸塩水溶液に分散させたものからなるヒールは加熱され、且つ珪酸の水性コロイド溶液の添加は沸騰が観察されると直ぐ開始される。このような場合ヒール中の全 SiO_2 は粒子として存在するシリカと溶液中に珪酸イオンとして存在するシリカとの合計である。

或は、あまり好ましくないが、珪酸の添加は容器の内容物が沸騰し始める前に開始されてもよい。この場合ヒールの全シリカ含有量は沸騰開始前に添加された珪酸によるシリカを含むようにとられる。

蒸発速度と、珪酸の水性コロイド溶液添加速度は容器中の液体の体積が実質的に一定のままであるように手軽に調節される。しかしこれは本質的なものではない。例えば初期段階で、珪酸の水性コロイド溶液の添加速度が蒸発速度より大きくて容器中液体の体積がヒールの初期体積の約2倍に増大し、その後体積が実質的に一定に、添加速度と蒸発速度をつり合わせるにより、保たれてもよいのである。添加される珪酸の量は屢々、添加終了時の生成物が必要濃度のシリカを含むように選ばれてもよいが、蒸発は必要なら一層濃縮された生成物を与えるように続けられてもよい。

濃縮シリカゾル、たとえば20から55重量%のシリカ含有量を有するシリカゾルの好ましい製法においては、ヒールに珪酸の水性コロイド溶液を添加すると同時にヒールから水を蒸発させることを含む本発明方法を用いて、重量で15%まで、たとえば4から10%、一層典型的には5から7%のシリカを含有する希薄シリカゾルを生成させる。

希薄シリカゾルは次に残留ゾル中のシリカが必要な濃度になる迄蒸発される。驚くべき事に、希薄ゾルをシリカ含有量が例えば、30重量%であるゾルへ濃縮するための条件は一段階工程で同じシリカ含有量のゾルを作るための条件よりはるかに厳しくない。ゾルは濃縮中安定で粒径は実質的に変わらない。例えば減圧で希薄ゾルを蒸発させることが出来、望むなら、珪酸からのゾル形成中、好ましいと考えられるような温度よりも低い温度で蒸発させることが出来る。このように一層有効な蒸発器類が用いられるので、操作を経済的にすることが出来る。

一般に、ゾル形成中には、好ましい加熱の最少時間及びそれに伴う好ましい最大蒸発速度が存在する。これは操作規模及び用いた容器の熱移動特性を含む種々の要因によつて左右される。従つて各特別な例に最適条件を確立するには或る程度の実験が必要である。経験によれば、9から12時間に亘る珪酸の添加は一般に満足すべき結果を与え、最適期間は屢々7から9時間である。

上記の如く、ヒール中の M_2O 対全 SiO_2 のモル比は1:5から1:40に変えることが出来るが、濃縮ゾルが一段階で生成される場合はこの比は1:5から1:30、一層好ましくは1:10から1:20の範囲内、特に1:13から1:17の範囲内にあるのが好ましい。二段階法での第一段階での如き希薄なゾルの生成には、この比が1:20から1:40、特に1:23から1:33にある時が最良の結果をもたらすことが見出されている。

初期ヒール中に500Å以上の非対称の径をもつ粒子として存在するシリカは生成物中の全シリカ含有量の1%以上であるべきであるが、その全含有量の4%以上、一層好ましくは7.5%以上であることが好ましい。しかしながら本質的に珪酸を、希望する粒径のシリカ粒子に変える一つの方法である本法の工率の観点から、最初に存在するこのような粒子の比率が必要以上に大きいのは好ましくない。結局、本法は初期ヒール中に生成物のシリカ含有量の例えば25%以上が存在する時も操作出来るけれど、実際にはこの比率は通常20%を越えない。特に一段階で濃縮ゾルを作る場合は、屢々15%が満足すべき最大値であるのに対し、希薄ゾルを作る場合は最適比率は屢々10-20%の範囲にあり、特に13-18%の範囲にある。

5

初期ヒールの形成に際し、あまり濃いアルカリ金属珪酸塩溶液を用いると、初めに存在していたシリカ粒子のゲル化をもたらす。これはゾルを作る必要がある場合には好ましくない。珪酸ナトリウムが用いられる場合には、市販物の30%より希薄な溶液がよい。実際には、シリカゾルと混合する前にシリカ含有量を4-10重量%に希薄した珪酸溶液が一般に満足すべきものである。もし必要な生成物がシリカ粒子大きさにして約2500ないし10000Åのクリームなら、初期ヒールのゲル化を避ける必要はない。

必要な生成物がゾルである場合、初期ヒール中に存在するアルカリ金属珪酸塩の量は最終生成物中の全シリカの1%から8%を与えるようなものであるのが好ましい。一段階で濃縮ゾルを生成させる場合、好ましい範囲は3%から6%で、この制限内で、最適結果を与える範囲は4%から5%である。希薄ゾルを生成させる場合は、ヒール中に存在するアルカリ金属珪酸塩の量は最終生成物中の全シリカの1.5から3%を与えるのが好ましく且つ充分である。しかし、これらの制限外の量、例えば最終生成物の全シリカの1から4%を与える量でも用いることが出来る。

ヒール中の、少くとも500Åの非対称の径をもつシリカ粒子の適切な濃度範囲はヒールの1から15重量%で一層好ましい範囲としては4%から10%である。

生成物中の全シリカ対 M_2O のモル比の下限は50:1である；通常の上限は300:1のオーダーであり、一段階法によるゾルに対しては好ましい範囲は100:1から200:1であり、或は二段階法による中間的希薄ゾル及びそれらの濃縮体に対しては135から200:1が好ましい範囲である。これらの比率はヒール中に存在していたと考えられる M_2O 対生成物の全シリカ含有量の比である。生成物の滴定によつて決定される見かけの比率は屢々係数約1.5程高くなつて見出されることもある。

本発明特許請求の範囲は上記のような種々の特徴を含みこれらは本発明の目的達成に必須のものである。これらの特徴を包含する技術的理由は、さもないと本発明方法が500Åより大きい非対称の径を有するシリカ粒子分散水溶液を与えないからである。たとえば、もしヒール中の M_2O :全 SiO_2 モル比があまりに低いと、本発明方法は

6

望ましからぬ粒子を有するゾルを生成させ、かつまたそのモル比があまりに高いと本発明方法は吸蔵されたアルカリ金属イオンを含む粒子を有するゾルを生成させる。本発明者らはまた、もし最初のヒール中に存在するシリカが生成物の全シリカ含有量の1%以下を示すならば、最初のヒール中の粒子は処理中に成長して沈殿物を形成し、かつ望ましからぬ小さい粒子を有するゾルを残すことを見出したのである。

普通に操作されると、この方法はある範囲の粒径を含む生成物をもたらす。500Åから約2500Åの径の粒子は水分散媒中ほとんどいつまでも浮遊しており、より大きな粒子は直ちに沈殿して沈殿物を形成する。従つて本発明の方法は初期生成物が異つた粒径範囲に相当する部分に分離される次の段階を含んでもよい。この分離は、初期生成物が与えられた時間放置された後形成された沈殿物から浮んだゾルを簡単に斜傾することによつて行うことが出来、或は初期生成物が速に分離される。

一般に、生成物が主として流動性ゾルか或は主としてシリカ粒子大きさにして約2500ないし10000Åのクリームであるように工程条件を選ぶことが出来る。例えば、生成物の平均粒径は初期ヒール中のシリカ対 M_2O の比が減少するに従つて増加する。初期ヒールのゲル化の効果については既に言及した。

いくつかの珪酸調製法が当業者に知られている。珪酸の水性コロイド溶液は容易に重合する「活性」型のシリカを含んでいるものと考えられる。従つて珪酸の水性コロイド溶液組成物は比較的不安定で、一般に重量で約4%から5%のシリカ以下に相当する低濃度でのみ液状で存在する。しかしある条件下では、より高い濃度のものが得られる。本発明の方法では液状珪酸の水性コロイド溶液を用いるのが好ましいが、ゲル型のものも用いられる。

本発明に於て好ましい珪酸の水性コロイド溶液は、通常珪酸ナトリウムであるアルカリ金属珪酸塩希薄溶液を、例えば英国特許明細書第645703号に記載された如き水素型のカチオン-交換樹脂と接触させることによつて得られる。充分大きな割合のアルカリ金属イオンは、生成物が酸性のpHをもつように取り除かれる。こうして珪酸の水性コロイド溶液は通常15℃で6以下のpHを、

好ましくは15℃で2.5から4.0の範囲内にあるpHを持つようになる。この型の珪酸は限定された貯蔵寿命をもち、従つて本発明の主工程と連続して珪酸製造法を行うのが有利である。珪酸の調製は陰イオン交換樹脂による処理をも含み、これによつて市販のアルカリ金属珪酸塩溶液に通常存在する無関係の陰イオン例えば塩素イオンや硫酸イオンが取り除かれる。陰イオン除去或は許容水準に陰イオン濃度を減少するための処理形式は、珪酸が副生成物として陰イオンの生成を含む方法、例えば四塩化珪素或は硫化珪素の加水分解、によつて調整される場合は重要である。

ヒールに要求される少くとも500 Åの非対称の径をもつシリカ粒子は本発明の方法によつて作られたシリカゾルの前のバッチ(batch)の一部であつてもよく、或はそれらは全く別の方法、例えば英国特許第649897号に記載された方法によつて得られたシリカゾルとして導入されてもよい。

本発明を次の実施例によつて例示する。用いられた珪酸は珪酸ナトリウムの希薄溶液を陰イオン交換樹脂の層を通して濾過することにより得られたものである。濃縮された珪酸ナトリウム溶液はNa₂Oを8.5重量%及びSiO₂を30重量%含んでいた。

実施例 1

10 ccの濃縮珪酸ナトリウムを滴下漏斗及び凝縮器を取りつけた250 ccのフラスコ中で90 ccの水で希釈した。約1000 Åの非対称の径をもつ粒子の形で30重量%のSiO₂を含むシリカゾル10 ccを次に添加した。こうして得られたヒールではM₂O対全SiO₂モル比は1:6.7、シリカ粒子の濃度はヒールの全重量の3.1%であつた。

次にヒールを加熱し沸騰させた。pH 5、比重1.002及びシリカ含有量3.8重量%の珪酸の水性コロイド溶液を滴下漏斗を通して添加した。全体積2 ℓの珪酸を6 1/2 時間に亘つて添加した。この間水を蒸留し添加の終りに得られたシリカゾルは約20重量%のシリカを含んでいた。これを更に水を沸騰で除くことにより濃縮しシリカ含有量を40重量%にした。500 Åより大きな非対称の径をもつゾルの混濁特性をもつ40ゾルは室温で8カ月間の貯蔵で安定であり、何らの沈殿も生ぜず粘度の増加も示さなかつた。

実施例 2

用いられた装置は9.14 kgw/cm² (130 psig)で操作する蒸気套をもち、スブラッシ・ヘッド(splash head)、凝縮器、効果的攪拌器、底の出口弁及び頂部の導入用漏斗が取り付けられた45.46 ℓ (10ガロン)のステンレス鋼製容器から成つていた。その容器には又、内部の液の水準を示すための管が、その頂部と底に結合されていた。

次のものが順次、導入用漏斗を通して装置へ添加された: 水5 ℓ、濃縮珪酸ナトリウム溶液1.15 ℓ、水2 ℓ、シリカ含有量30重量%及び1000 Åの非対称の径のシリカゾル1.15 ℓ、及び水3.33 ℓ、蒸気を容器の外套に供給し、3.4重量%のSiO₂を含みpH 3の実質的にイオンフリー(ion-free)の珪酸溶液を攪拌しながら1時間63.64 ℓ (14ガロン)の速度で導入した。その時迄に容器の内容物は沸点に達し、18 ℓの珪酸溶液が添加された。それから、添加速度7 1/2 時間の間、1時間当たり31.82 ℓ (7ガロン)に調節された。蒸気導入弁を時折調節し、一定の蒸留速度を1時間当たり31.82 ℓ (7ガロン)に保つようにした。この期間の終りには、30%ゾルは100%の収率で得られた。ヒール中に最初存在していたシリカ粒子は生成物の全シリカ含有量の4.0%を示していた。ゾルの分析値はpH 10.18、Na₂O含有量0.432%でこれはM₂O:SiO₂モル比約1:72に相当する。一日の後、小さな%量の非常に大きな粒子が沈殿したが、残りは実質的に安定で低粘度であり、500 Åより大きな非対称粒徑をもつゾルに特徴的な混濁性をもつていた。

実施例 3

攪拌器、滴下漏斗及び凝縮器を取りつけた5 ℓ容量のフラスコ中で、約1000 Åの非対称の径をもつ粒子の形のシリカを30重量%含むシリカゾル100 cc、濃縮珪酸ナトリウム溶液100 cc、水900 cc及びシリカ3.3重量%含む珪酸溶液1.1 ℓを混合することによつてヒールを調製した。このヒール中のNa₂O対全SiO₂モル比は1:10.2であり、シリカ粒子の濃度はヒール全重量の1.58%であつた。

攪拌しながらヒールを加熱し、水の蒸留が始まつた時1.020の比重(シリカ含有量3.3重量%に相当)とpH 5の珪酸溶液を滴下漏斗から導入

した。全量16ℓの珪酸溶液を12時間に亘つて添加し、この期間中水を蒸留して出し、添加の終りでは生成物のシリカ濃度は20重量%であつた。最初のヒール中に粒子として存在したシリカは生成物中の全シリカの4.4重量%を示した。冷却すると、生成物は沈殿の形で大きな粒径のシリカを多少の割合で含んでいるのが判つた。更に或る期間放置した後はほぼ全シリカの半分を含む浮んだゾルを沈殿から分離した。このゾルは500Åより大きな非対称の粒径をもつシリカゾルの混濁特性をもち、貯蔵により更に沈殿を生じなかつた。

実施例 4

実施例2に記載の装置を用いた。ヒールは次のものを順次容器に入れて調製した；2ℓの水、1.15ℓの濃縮珪酸ナトリウム溶液、9ℓの水、約1000Åの非対称の径をもつ粒子の形でシリカを30重量%含むシリカゾル4ℓ及び5ℓの水、これにより、 Na_2O 対全 SiO_2 のモル比は1：14.5で、シリカ粒子の濃度はヒール全重量の6.73%であつた。

ヒールを攪拌しながら加熱し、水の蒸留が始つた時、2.3から2.9重量%の範囲内で変るシリカ含有量と3-4のpHをもつ珪酸溶液を容器内に流入させる。全量27.28ℓ(60ガロン)の珪酸を12時間に亘つて添加し23.8%のシリカと Na_2O ：全 SiO_2 モル比が約1：150に相当するナトリウム含有量を含む生成物を生じさせた。最初のヒールに存在するシリカ粒子は生成物中の全シリカ重量の11.5%を示した。

5%より少いシリカは1日の放置の間に沈殿した；残りのゾルは500Åより大きい非対称の粒径の混濁特性をもち長い期間の間安定であつた。

実施例 5

本実施例ではシリカ高含有量のゾルを製造するための二段階法について記述する。

第1段

低濃度のゾルを、攪拌器と蒸気套のついた68ℓ(15ガロン)入りステンレス鍋容器中で調製した。

750グラムの水を、 SiO_2 濃度29重量%、 Na_2O 濃度8.8重量%の濃縮珪酸ナトリウム溶液197グラムに添加して希薄珪酸ナトリウム水溶液を作つた。この溶液を、 SiO_2 濃度30重量%のシトン(Syton)W20濃厚液(「シトン」(Syton)は商標名)1222グラムと4750グ

ラムの水との溶液に攪拌して加える。混合物は攪拌しながら加熱して沸騰させる。

pH 3.14、 SiO_2 濃度3.73重量%の実質的にイオンフリー(ion-free)の珪酸53525グラムを、8時間に亘り1分当り111.5ccの一定速度で添加し、同時に水を1分当り39-40ccの速度で容器から蒸留した。珪酸が添加された後、蒸留は同じ速度で更に20分間続けられた。生成物は乳濁状ゾル40824グラムで、シリカ含有量5.7重量%、 SiO_2 対滴定可能 Na_2O のモル比216：1であつた。ゾルの収率は96%であつた。

第2段

a 第1段で作つたゾル517グラムを1ℓフラスコに入れ、加熱して水銀柱100mmの圧で沸騰させた。更にゾル2141グラムを4時間に亘つてフラスコに加え、同時に水を、フラスコ中のゾルの体積を約500ccに保つように蒸留した。生成物は572グラムの乳濁状ゾルで、シリカ含有量31.45重量%、 SiO_2 対滴定可能 Na_2O モル比224：1であつた。低濃度ゾルから高濃度ゾルの収率は100%であつた。生成物は実質的に安定で、21℃で3.2センチボイズの粘度をもつていた。それは平均非対称径1360Åの粒子を含んでいた。

b 同様な方法によつて、8時間に亘つて第1段で作つたゾル6111グラムを蒸発させ、670グラムの乳状ゾルを得た。そのゾルはシリカ含有量51重量%、 SiO_2 対滴定可能 Na_2O モル比223：1であつた。5.7%濃度のゾルからの51%濃度のゾルの収率は98%であつた。生成物は実質的に安定で、粘度は21℃で13.5センチボイズであつた。これは平均非対称径1360Åの粒子を含んでいた。

実施例 6

本実施例は高シリカ含有量のゾルの二段階製法について記述する。

第1段

用いた装置は実施例4に記載のものと同一。

750ccの水の濃縮珪酸ナトリウム溶液141cc(197グラム(0.434ポンド))に加えて希薄珪酸ナトリウム水溶液を作つた。この溶液をシトン(syton)W20濃厚液(「シトン」は商標名)1014cc(2.69ポンド)と水4750ccの攪拌した溶液に加えた。

混合物を反応容器に導入し、攪拌しながら常圧下で加熱し煮沸させた。比重が25℃で1.0231、3.73重量%のシリカを含み且つpHが25℃で3.14である珪酸53.6kg(118ポンド)を1分間111.5ccの一定速度で8時間に亘り添加し、且つ同時に水を1分間39-40ccの速度で容器から蒸留した。珪酸が添加された後、蒸留は更に20分間続けられた。生成物は40.8kg(90ポンド)の乳濁状ゾルで比重は25℃で1.0341であり、これはシリカ含有量5.7重量%に相当した。このゾルはSiO₂対滴定可能Na₂Oモル比209:1であつた。ゾルの収率は96%であつた。

第2段

a 第1段で作つたゾル500ccを1ℓフラスコに入れ、加熱して100mmの圧力で煮沸させた。更にゾル255.4ccを4時間に亘つてフラスコに加え、同時に水を、フラスコ中のゾルの体積を約500ccに保つように蒸留した。

生成物は572グラムの乳状ゾルで、比重が25℃で1.2172で、これは31.45%の固体の重量%に相当する。このゾルのSiO₂対滴定可能Na₂Oモル比は217:1であつた。低濃度ゾルから高濃度ゾルの収率は100%であつた。

b 同様の方法によつて8時間に亘り、第1段で作つたゾル591.0ccを蒸発させ670グラムの乳状ゾルを得た。生成物は比重が25℃で1.402、固体含有量51.06重量%であつた。SiO₂対滴定可能Na₂Oモル比は216:1であつた。5.7%濃度のゾルから51.06%濃度のゾルの収率は98%であつた。

本発明の実施の態様を示せば次の通りである。

- (1) ヒール中のM₂O 対全SiO₂モル比が1:5から1:30である特許請求の範囲に記載の方法。
- (2) 前記第1項に記載の方法で、前記モル比が1:13から1:17の範囲内にある、方法。
- (3) ヒール中に、500Å以上の非対称の径をもつ粒子として存在するシリカが生成物の全シリカ含有量の7.5から15%になる前記第1項又は2項のいずれかに記載された方法。
- (4) ヒール中に、500Å以上の非対称の径をもつ粒子として存在するシリカ粒子がヒール重量の4から10%になる、前記第1から3項のい

ずれかに記載された方法。

- (5) 添加される珪酸の水性コロイド溶液の量が、生成物中の全シリカ対M₂Oのモル比が100:1から200:1になるような量である、前記第1から4項のいずれかに記載された方法。
- (6) 重量で20%から55%のシリカを含む分散水を製造するための前記第1から5項のいずれかに記載された方法。
- (7) 実質的に、実施例1から4のいずれかに記載された如き前記第1項に記載された方法。
- (8) ヒール中のM₂O対全SiO₂モル比が1:23から1:33である、シリカが4から10重量%のシリカゾルを製造するための特許請求の範囲に記載された方法。
- (9) ヒール中に、500Å以上の非対称の径をもつ粒子として存在するシリカが生成物の全シリカ量の10から20重量%になる、前記第8項に記載された方法。
- (10) ヒール中に、500Å以上の非対称の径をもつ粒子として存在するシリカがヒールの重量の4から10%になる前記第8又は9項のいずれかに記載された方法。
- (11) 添加される珪酸の水性コロイド溶液の量が生成物中の全シリカ対ヒール中のM₂Oのモル比が135:1から200:1であるような量である前記第8から10項のいずれかに記載された方法。
- (12) ヒール中に存在する珪酸ナトリウムの量が生成物中のシリカ重量の1.5から3%を与えるような量であり、ヒール中の500Åより大きな非対称性の径をもつシリカ粒子の量が生成物中のシリカ重量の13から18%を与えるような量であり、且つ生成物中のシリカの残量が珪酸によつて与えられるようになった、前記第8から11項のいずれかに記載された方法。
- (13) 珪酸を添加中水を蒸発する温度が90℃以上である前記第8から12項のいずれかに記載された方法。
- (14) 実質的に実施例5又は6に記載された如き前記第8項に記載の方法。
- (15) 前記第8から13項のいずれかに記載の方法によつて作られたゾルから水を蒸発させることを含む、シリカを20から55重量%含むシリカゾルの製法。
- (16) 蒸発が減圧下で行われる前記第15項に記載

13

された方法。

(17) 実質的に実施例 5 又は 6 のいずれかに記載された如き前記第 15 項に記載された方法。

(18) 前記第 2 から 6 項及び第 8 項に記載された方法によるシリカの分散水。

(19) 特許請求の範囲及び前記第 6 項及び第 15 項から 17 項に記載された方法によつて製造されたシリカゾル。

特許請求の範囲

1 500 Å より大きい非対称の径をもつシリカ 10

粒子をアルカリ金属珪酸塩水溶液に分散させたものから成るヒールの入った加熱された容器に酸性 pH をもつ珪酸の水性コロイド溶液を添加し、前記珪酸を添加する間前記容器から水を蒸発させ、

14

然も前記ヒールの初期組成は M_2O (ここで M はアルカリ金属を表す) 対全 SiO_2 のモル比が 1 : 5 から 1 : 40 であるようなものであり、添加される前記珪酸の水性コロイド溶液の量は、初期ヒール中に 500 Å 以上の非対称の径をもつ粒子として存在するシリカが生成物の全シリカ量の 1% 以上であり且つ生成物中の全シリカ対 M_2O のモル比が 50 : 1 以上であるような量になっている、500 Å より大きな非対称の径をもつシリカ粒子の分散水の製法。

引用文献

米国特許 3029151